

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001261326
PUBLICATION DATE : 26-09-01

APPLICATION DATE : 17-03-00
APPLICATION NUMBER : 2000076705

APPLICANT : ASAHI KASEI CORP;

INVENTOR : SATO SEIJI;

INT.CL. : C01B 33/16 B01J 20/10 B01J 20/30

TITLE : METHOD OF PRODUCING MESOPOROUS SILICA

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing mesoporous silica, by which a mesoporous silica having mesopores having sizes of several nm to several ten nm can industrially be produced from highly safe raw materials free from fire and explosion at a low cost.

SOLUTION: This method of producing mesoporous silica is characterized by sequentially comprising a process for mixing and reacting sodium silicate with at least one surfactant selected from among nonionic surfactants and amphoteric surfactants as (a) a surfactant and a process for removing (a) the surfactant from (b) the obtained silica-surfactant complex.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-261326
(P2001-261326A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 1 B 33/16
B 0 1 J 20/10
20/30

識別記号

F I
C 0 1 B 33/16
B 0 1 J 20/10
20/30

テ-マコード(参考)
4 G 0 6 6
A 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-76705(P2000-76705)

(22)出願日 平成12年3月17日(2000.3.17)

(71)出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 山本 正広
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内
(72)発明者 佐藤 静司
静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成工業
株式会社内
(74)代理人 100068238
弁理士 清水 猛 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メソポーラスシリカの製造方法

(57)【要約】

【課題】 数nm～数十nmのメソ孔を有するメソポーラスシリカを製造するうえで火災爆発のない安全性の高い原料で、工業的に安価な製造方法を提供する。

【解決手段】 硅酸ナトリウムを用い、界面活性剤

(a)として非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を用い混合反応させる工程、得られたシリカ界面活性剤複合体(b)から界面活性剤(a)を除去する工程とを順に行なうことを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硅酸ナトリウムと、(a) 非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれる界面活性剤の少なくとも1種とをpH10以下で混合反応させて得られる(b)シリカ界面活性剤複合体から界面活性剤(a)を除去することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項2】 硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とをpH7~9で混合反応させることを特徴とする請求項1記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項3】 硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを酸性条件下で混合反応させることを特徴とする請求項1記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項4】 硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを反応温度10~150°Cで混合反応させることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項5】 SiO₂分濃度25%以下の硅酸ナトリウム水溶液と、界面活性剤(a)の酸性水溶液とを用いて、硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを混合反応させることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項6】 SiO₂分濃度25%以下の硅酸ナトリウム水溶液に界面活性剤(a)を溶解せしめた後、該溶液に酸を添加して、硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを混合反応させることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項7】 界面活性剤(a)が全て非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項8】 界面活性剤(a)として用いる非イオン性界面活性剤がエーテル型であることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項9】 界面活性剤(a)を除去する前に、複合体(b)を70~150°Cの温度で養生することを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項10】 (c)脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、置換及び非置換芳香族炭化水素、脂環式炭化水素からなる群から選ばれる添加剤の少なくとも1種の共存下、硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)を混合反応させて複合体(b)を得て、その後、複合体(b)から界面活性剤(a)及び添加剤(c)を除去することを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項11】 有機溶剤(d)を用いて、複合体(b)から界面活性剤(a)及び/又は添加剤(c)を除去することを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項12】 有機溶剤(d)が、アルコール類、ケトン類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、置換及び非置換芳香族炭化水素類、脂環式炭化水素類からなる群から選ばれる有機溶剤の少なくとも1種であることを特徴とする請求項11記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒、吸着剤、インクジェットプリンター用塗工紙顔料等として有用なメソポーラスシリカの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メソポーラスシリカはメソポア領域に均一な細孔径を有する無機質多孔体として、触媒、吸着剤等に幅広い用途が期待される新しい材料である。これらメソポーラスシリカの製造法としては、シリカ源としてテトラエトキシシラン等アルコキシシランを用いる方法と、無機のSi化合物を用いる方法が知られている。

【0003】シリカ源としてアルコキシランを用いる方法としては、J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024~6036等に記載されている方法で、界面活性剤に非イオン性界面活性剤を用い酸性水溶液中でテトラエトキシシランを加水分解し縮合する方法がある。しかし、この方法は、原料として高価なテトラエトキシシランを用いることから、得られるメソポーラスシリカが高価とならざるを得ない。また、シリカ原料に危険物第四類第二石油類であるテトラエトキシシランを用いることから、テトラエトキシシランの保存及び取り扱いに関しては、火災爆発に対する安全対策などの配慮が必要である。

【0004】シリカ源として無機のSi化合物を用いる方法としては、特表平5-503499号公報に、シリカゾルを用い界面活性剤(a)に長鎖のアルキル基を有する4級アンモニウム塩を用いる方法が開示されている。この方法は、界面活性剤(a)として4級アンモニウム塩という強いカチオン性の界面活性剤を用い、アルカリ性領域で行うものである。この界面活性剤(a)を除去することによりメソポーラスシリカを得るものであるが、界面活性剤(a)除去には、空气中で酸化分解する方法、又は酸と溶剤によるプロトン交換による方法のいずれかが必要である。

【0005】この方法を改良するものとして、特開平10-36109号公報には、シリカ源の水溶液と有機物の水溶液を温度20~100°Cの条件下で混合し、pH0~12、温度20~100°Cの条件下でかき混ぜて晶析反応を行わせた後、固体物を汎過水洗、乾燥し、得られた有機物を含有する硅酸高分子から有機物を除去することにより、メソポーラスシリカを製造する方法が開示されている。しかし、この方法では、シリカ源として水ガラス3号等のSi原子周囲の結合状態が全て-O-S

i-O-の形である(Q4)ものを含むSi化合物は用いることができなく、原料が制限される。また、この方法で得られるメソポーラスシリカのメソ孔は数nm程度であり、10nm以上のメソ孔を有するメソポーラスシリカは得られ難い。また、界面活性剤(a)として高価なヘキサデシルピリジニウムクロリド等の4級アンモニウム塩を用いる必要があり、高収率で界面活性剤(a)を回収する必要がある。回収ロスがあると、得られる製品が高価なものとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、数nm～数十nmのメソ孔を有するメソポーラスシリカであり、得られる微多孔径の規則性が高く、且つ、このメソポーラスシリカを製造するうえで火災爆発のない安全性の高い原料で、工業的に安価な製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため銳意検討した結果、特定の反応条件下の反応液中で、珪酸ナトリウムを酸で中和してシリカの縮重合を進行させることにより、メソポーラスシリカが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記(1)～(12)のとおりのメソポーラスシリカの製造方法である。

(1) 硅酸ナトリウムと、(a)非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれる界面活性剤の少なくとも1種とをpH1.0以下で混合反応させて得られる(b)シリカ界面活性剤複合体(b)から界面活性剤(a)を除去することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

(2) 硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とをpH7～9で混合反応させることを特徴とする前記(1)記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(3) 硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを酸性条件下で混合反応させることを特徴とする前記(1)記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(4) 硅酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを反応温度10～150°Cで混合反応させることを特徴とする前記(1)から(3)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【0009】(5) SiO₂分濃度25%以下の珪酸ナトリウム水溶液と、界面活性剤(a)の酸性水溶液とを用いて、珪酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを混合反応させることを特徴とする前記(1)から(4)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(6) SiO₂分濃度25%以下の珪酸ナトリウム水溶液に界面活性剤(a)を溶解せしめた後、該溶液に酸を添加して、珪酸ナトリウムと界面活性剤(a)とを混合反応させることを特徴とする前記(1)から(4)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(7) 界面活性剤(a)が全て非イオン性界面活性剤であることを特徴とする前記(1)から(6)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(8) 界面活性剤(a)として用いる非イオン性界面活性剤がエーテル型であることを特徴とする前記(1)から(7)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(9) 界面活性剤(a)を除去する前に、複合体(b)を70～150°Cの温度で養生することを特徴とする前記(1)から(8)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【0010】(10)(c)脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、置換及び非置換芳香族炭化水素、脂環式炭化水素からなる群から選ばれる添加剤の少なくとも1種の共存下、珪酸ナトリウムと界面活性剤(a)を混合反応させて複合体(b)を得て、その後、複合体(b)から界面活性剤(a)及び添加剤(c)を除去することを特徴とする前記(1)から(9)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(11) 有機溶剤(d)を用いて、複合体(b)から界面活性剤(a)及び/又は添加剤(c)を除去することを特徴とする前記(1)から(10)のいずれかに記載のメソポーラスシリカの製造方法。

(12) 有機溶剤(d)が、アルコール類、ケトン類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、置換及び非置換芳香族炭化水素類、脂環式炭化水素類からなる群から選ばれる有機溶剤の少なくとも1種であることを特徴とする前記(11)記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、水に可溶分散できる珪酸ナトリウムであれば特に制限がなく使用できる。珪酸ナトリウムとしては、水ガラス3号等のSi原子周囲の結合状態が全て-O-Si-O-の形である(Q4)のものを含むSi化合物も用いることができる。具体的に例をあげると、水ガラス1号、水ガラス2号、水ガラス3号、水ガラス4号、メタ珪酸ソーダ、珪酸ナトリウムガラス(無水粉末)、オルソ珪酸ナトリウム(フレーク)等が挙げられる。

【0012】本発明の界面活性剤(a)としては、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤が用いられる。非イオン性界面活性剤としては特に制限がなく、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型のものを用いることができるが、本発明では、混合反応及び後述する養生が酸性又は塩基性条件下で行われ、エステル型では加水分解が予想される点から、エーテル型、含窒素型のものが好ましい。エーテル型の非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチ

ンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。含窒素型の非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどが挙げられる。更に具体的に旭電化工業株式会社の非イオン性界面活性剤で例を挙げると、アデカブルロニック（L・P・Fシリーズ）、アデカブルロニック（TRシリーズ）、アデカトール（SOシリーズ）、アデカトール（LOシリーズ）、アデカトール（NP・OPL・OA・LA・SP・PCシリーズ）、アデカPEGシリーズ等を挙げることができる。両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリヌウムベタイン等が挙げられる。シリカ界面活性剤複合体（b）から有機溶剤（d）を用いて界面活性剤の除去回収の点からは、非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0013】本発明で用いる界面活性剤の分子量としては特に制限はないが、1000～50000が好ましい。1000未満では、得られるメソポーラスシリカの細孔径が2nm以下と小さくなり、50000を超えると取り扱い難くなる。より好ましくは1500～2000である。

【0014】本発明においては、メソポーラスシリカの細孔径制御を目的として、必要に応じて添加剤（c）を用いてもよい。添加剤（c）としては、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、置換及び又は非置換芳香族炭化水素、脂環式炭化水素から選ばれる1種以上の炭化水素化合物を用いることができる。取り扱い、回収の容易な点からは沸点80℃以上のものが好ましい。具体的に例を挙げると、脂肪族炭化水素としては、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン等が挙げられる。ハロゲン化炭化水素としては、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2テトラクロロエタン、クロルベンゼン、オルトクロルトルエン等が挙げられる。置換及び又は非置換芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、1,3,5トリイソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、クロルベンゼン、オルトクロルトルエン等が挙げられる。脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等が挙げられる。本発明において、反応に用いる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸、酢酸などの酸を用いることができる。

【0015】本発明において、シリカ界面活性剤複合体（b）に有機溶剤（d）を加えて添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）を溶解抽出して、添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）を除去することができる。用いる有機溶剤（d）は、界面活性剤（a）と添加剤（c）を溶解できるものであれば特に制限はない。例を挙げると、

メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、1,3,5トリイソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、n-デカン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、MIBK等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングルコールモノエチルエーテル、エチレングルコールモノブチルエーテル、エチレングルコールジエチルエーテル、エチレングルコールジブチルエーテル等の多価アルコール誘導体類、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、クロルベンゼン、オルトクロルトルエンなどハロゲン化炭素類等が挙げられる。

【0016】本発明においては、比較的大きいメソポア領域のメソポーラスシリカも製造することができる。合成できるメソポーラスシリカは、1～80nmに細孔径を有するシリカ多孔体であり、細孔容積0.3～4ml/g、表面積200から1000m²/gである。この範囲の細孔径、細孔容量、表面積は、界面活性剤（a）に用いる界面活性剤の種類、混合反応系の酸性又は塩基の度合い、搅拌反応後の養生温度を制御することにより任意のものを得ることができる。また、添加剤（c）の種類、量を調整することによっても、任意のものを得ることができる。

【0017】本発明において、メソポーラスシリカを製造する方法としては、例えば、下記の1)と2)の方法を用いることができる。（基本操作を記載）

- 1) [添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）+酸+水] 混合液に珪酸ナトリウムを加え混合反応→（養生）→添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）除去及び水洗
 - 2) [添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）+珪酸ナトリウム+水] 混合液に酸を加え混合反応→（養生）→添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）除去及び水洗
- 上記1)の方法においては、水、添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）、酸混合仕込み液中に珪酸ナトリウムを加えて混合反応させる時、仕込み液を充分攪拌しながらSiO₂として濃度25%以下の珪酸ナトリウム水溶液を加えていく必要がある。攪拌が充分でなかつたり、珪酸ナトリウム濃度が高いと、添加した珪酸ナトリウム水溶液の表面だけがゲル化したような状態になつたり、得られたシリカに充分な細孔径を有せず、良好なメソポーラスシリカが得られない。好ましくはSiO₂濃度20%以下の珪酸ナトリウム溶液を添加する。
- 【0018】上記2)の方法においては、水、添加剤（c）及び又は界面活性剤（a）と珪酸ナトリウム混合

仕込み液中に酸を加える時、混合仕込み液中の SiO_2 として濃度 25% 以下で攪拌した中に、酸を添加すれば良好なメソポーラスシリカが得られる。酸の添加速度は速いほうがよい。添加速度が極端に遅いと、得られるメソポーラスシリカの細孔径の分布が広くなったり、反応の初期に生成するシリカと後半に生成するシリカが異なったりするおそれがあり、均一な細孔径のものが得られ難い。30 分以内に全量添加したほうが好ましい。より好ましくは 15 分以内が好ましい。混合仕込み液中の SiO_2 濃度が 25% を超えると、酸溶液を加えても目的の細孔径を持つものが得られなかつたり、均一な細孔径を有するものが得られない。好ましくは 15% 以下、より好ましくは 10% 以下である。

【0019】上記 1) 及び 2) の混合反応は、いずれも水の存在下、pH 10 以下で行う。pH 10 を超えると、良好な細孔径を有するシリカが得られないと共に、生成するシリカの収率も低い。好ましくは pH 9.5 以下で混合反応を行う。酸性側で行うほうが得られるものの細孔分布として、より均一な傾向があり、アルカリ側で行うほうが細孔分布は広く、表面積は小さい傾向にある。しかし、アルカリ側で行うほうが得られるメソポーラスシリカ中に残存する有機物、塩の量が少なくなる。酸性側で行う場合には pH 4 以下がより好ましく、アルカリ側では pH 7 を超え pH 9.0 がより好ましい。

【0020】用いる酸の量としては、シリカ源として用いる珪酸ナトリウム等中に含まれるアルカリ分を中和する量以上であれば特に制限はない。大過剰用いてもよい、得られるメソポーラスシリカの細孔径分布、混合反応後のシリカ回収の容易さ、コスト等から、好ましくは仕込み珪酸ナトリウムのナトリウムに対して当量～6倍当量が好ましい。混合反応をアルカリ性条件下で行う場合は、シリカ源として用いる珪酸ナトリウム等中に含まれるアルカリ分を中和する量より少なくなるように酸を添加すればよい。具体的には反応液の pH を測定しながら酸を添加していくべき。混合反応工程における反応液中の水の量は、界面活性剤、珪酸ナトリウムを均一に溶解、分散でき、攪拌が可能な量であれば特に制限はない。勿論、反応に影響が無い範囲でアルコールなどの有機溶剤 (d) が含まれていてもよい。

【0021】混合反応温度は特に制限はないが、好ましくは 10～150°C で攪拌しながら行う。攪拌がないと、界面活性剤 (a) の形成が良好でない。十分攪拌することが必要である。混合反応温度は 10°C より低いと、反応が遅く好ましくない。150°C 以上では、界面活性剤 (a) の分解が起こる可能性があり好ましくない。100°C 以上で行う場合は、加圧下で行えばよい。好ましくは常圧で行うほうが設備上は有利であり、反応液の沸点以下で行うことが好ましい。より好ましくは 20～99°C で行う。混合反応時間は反応温度によって異なるが、2～20 hr 行えばよい。ひとつの目安として

混合反応後養生を行う場合を例にとると、反応液中に仕込み珪酸ナトリウムの 80% が SiO_2 として析出する時間まで行えば十分である。次の養生工程でも反応は進行するので、80% 以上 SiO_2 固体が析出した時点での終了としてもよい。勿論、それ以上行ってもよい。

【0022】本発明において、混合反応工程における仕込み珪酸ナトリウム濃度は、 SiO_2 分として仕込み全重量に対して重量 % で 10% 以下である。10% を超えると、反応液の攪拌が充分できなくなったり、充分な細孔径が得られなかつたり、均一な細孔分布のものが得られず、良好なメソポーラスシリカが得られない。好ましくは 6% 以下、より好ましくは 5% 以下である。界面活性剤 (a) である界面活性剤の濃度は、混合反応工程における仕込み濃度として 1～15% である。1% 未満では、良好な細孔径を有するメソポーラスシリカが得られない。15% を超えると、良好な界面活性剤 (a) の形成ができないためと推定されるが、良好なメソポーラスシリカが得られない。好ましくは 1.5～10%、より好ましくは 2～8% である。本発明におけるメソポーラスシリカの細孔径制御のために用いる添加剤 (c) の添加量は、界面活性剤 (a) である界面活性剤との重量比で添加剤 (c) / 界面活性剤 (a) = 4 以下である。添加剤 (c) の種類にもよるが 4 を超えると、界面活性剤 (a) が充分に作用せず、添加量を増加しても細孔径は大きくならない。好ましくは 3.5 以下、より好ましくは 3 以下である。

【0023】本発明においては、混合反応工程の後に養生を行ってもよい。細孔径を大きくする上でも養生は有効である。養生温度は 70～150°C で行う。混合反応工程を低温で行う場合は、養生を行うことが好ましい。混合反応工程を低温で行い、養生しないで界面活性剤 (a) を有機溶剤 (d) で除くと、シリカの縮合が十分でないため強固な細孔の形成がなされておらず、容易に細孔が潰れるためか、低温では形成される細孔が小さいためのいずれかと考えられるが、1 nm 以上の細孔径の大きなメソポーラスシリカが得られ難い。勿論、混合反応工程を 70°C 以上で行えば養生は必要としないか、養生時間を短くすることもできる。本発明でいう混合反応工程と養生工程の違いは、混合反応工程では攪拌が必要であるが、養生工程では攪拌がなくてもよい。また、養生工程では、反応生成物を沪過し反応液中の液体部分の大部分を除いた固体部分をそのまま密閉容器に入れ、70～150°C に保ってもよい。上記手法により得られた、複合体 (b) から、界面活性剤 (a)、添加剤 (c) 及び酸を除去することによりメソポーラスシリカを得ることができる。

【0024】界面活性剤 (a)、添加剤 (c)、塩酸を除去する方法としては、従来のように 600°C 程度の温度で複合体 (b) を焼成する方法を取ることもできるが、使用した界面活性剤 (a)、添加剤 (c) を有効に

再利用するためには、有機溶剤（d）でこれらを抽出回収するのが好ましい。一般的には、混合反応工程又は養生工程終了後、反応液を沪過したシリカ界面活性剤複合体（b）に有機溶剤（d）を加え、常温～加熱条件下で混合攪拌することにより、界面活性剤（a）と添加剤（c）を有機溶剤（d）中に溶解・除去して回収する。加熱する場合の温度は、界面活性剤の安定性の点から150℃以下で行うことが好ましい。このようにして、界面活性剤（a）、添加剤（c）が溶解した有機溶剤（d）中に得られたメソポーラスシリカは、デカンテーション、沪過などの操作で容易に単離することができる。

【0025】又、別の例として、カラムなどにシリカ界面活性剤複合体（b）を入れ有機溶剤（d）を流すことにより、界面活性剤（a）と添加剤（c）を有機溶剤（d）に溶解・除去すること等、当業界公知の方法を挙げることもできる。更に、別の例として、添加剤（c）のみを減圧下で蒸発除去することも可能である。このようにして得られたメソポーラスシリカに残存している界面活性剤は殆ど無いか、残存していても量は少ない。完全に界面活性剤を除去する必要のある用途に用いる場合は、上記方法により単離したメソポーラスシリカを、従来の60℃よりも低温の300～400℃の範囲で焼成して除くことができる。生成したメソポーラスシリカ中に付着又は共存している珪酸ナトリウムの中和により生成したナトリウム塩、過剰の酸又はアルカリ分は水で水洗洗浄することにより容易に除去することができる。

【0026】水洗洗浄するにあたっては大部分の界面活性剤（a）と添加剤（c）を結城溶剤（d）で除去するのが一般的である。特に、添加剤（c）を除去しないで水洗した場合、水溶性の低い添加剤（c）の影響でシリカ界面活性剤複合体（b）の水への分散が妨げられ、洗浄効果が劣る。水洗洗浄は室温でも、加熱条件下で行ってもよい。水洗洗浄にあたってはメソポーラスシリカ中に含まれる酸、又はアルカリ分を各々、アルカリ又は酸を添加して中和後、水洗洗浄してもよい。珪酸ナトリウムを使用することにより生成する塩化ナトリウム等の塩はこの水洗によりほぼ完全に除去することができる。

【0027】尚、シリカ界面活性剤複合体（b）の生成に添加剤（c）を使用しなかった場合は、界面活性剤（a）を含んだ複合体（b）をそのまま水洗することにより、有機溶剤（d）を用いずに界面活性剤（a）を、上記ナトリウム塩、過剰の酸又はアルカリ分と一緒に除去することができ、効果的である。上記、有機溶剤（d）を用いた界面活性剤（b）及び添加剤（c）の除去、メソポーラスシリカの単離、水洗洗浄の一連の操作は、必要に応じて繰り返し行うことで、メソポーラスシリカの純度を更に高めることができる。このようにして得られたメソポーラスシリカは、常温又は加熱することにより乾燥し製品とすることができます。

【0028】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例において、粉末X線回折図は理学製RINT2500を用いて測定を行った。細孔分布及び比表面積は、カントクロム社製オートソープー1を用い、窒素により測定した。細孔分布は、BJT法により算出した。平均細孔直径は、BJT法より求めた微分細孔分布曲線のメソボア領域のピーク値より算出した。比表面積は、BET法により算出した。メソポーラスシリカ中に残存している有機物をみるために炭素を、メソポーラスシリカ中に残存するナトリウム、塩素を測定するため分析した。これら炭素、ナトリウム、塩素の含有量は元素分析により求めた。

【0029】

【実施例1】冷却管、攪拌モーター、温度計を取り付けた1Lセパラブルフラスコに、界面活性剤（a）として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103（旭電化工業株式会社製 以下P103と略記することがある）25.0gと精製水500gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液（水ガラス）3号（キシダ化学株式会社製 SiO₂ 濃度28～30% 以下同じ）50.2gを添加し、攪拌を行いながら35℃に昇温した後、酸源として濃塩酸135mLを添加し、反応温度35℃で4hr攪拌した。その後、攪拌を停止し80℃で24hr保持した（以下、養生と記載することがある）後、反応液を沪過し、生成したシリカ界面活性剤複合体（b）を分離した。得られたシリカ界面活性剤複合体（b）に精製水400mLを添加し、攪拌モーターを用い10分攪拌を行い洗浄した。洗浄液を沪過し、得られたシリカをさらに精製水で洗浄水がpH5以上になるまで洗浄を繰り返した。水洗したシリカにエタノール300～400mLを加え、5回攪拌洗浄を行った。その後、80℃で24hr乾燥し白色の粉末状シリカを得た。得られたシリカのX線回折図には、d値=4.6nmにピークが見られた。このシリカを窒素吸着BET法により測定した結果、比表面積870m²/g、細孔容量0.400mL/g、平均細孔径4.0nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は6.7%、ナトリウムは20ppm、塩素は19ppmであった。得られたメソポーラスシリカの粉末X線回折図を図1に示し、細孔分布図を図2に示した。

【0030】

【比較例1】実施例1と同様の反応器に非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水650gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム（水ガラス）3号（SiO₂ 濃度28～30%）50.0gを添加し、攪拌を行いながら35℃に昇温した後、3N塩酸を添加し反応液のpHを1.5に調整し、反応温度35℃で20hr攪拌したが反応

液に変化はなく、シリカ界面活性剤複合体（b）の生成はなかった。その後更に、反応温度80°Cで3時間攪拌したがシリカ界面活性剤複合体（b）の生成はなかった。

【0031】

【比較例2】実施例1と同様の反応器に陰イオン系界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25.0g、精製水650gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液（水ガラス）3号（SiO₂濃度28～30%）50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、濃塩酸135mlを添加した。反応温度35°Cで20hr攪拌を行い、その後、反応液を沪過し生成したシリカを分離した。得られたシリカにエタノール400mlを添加し攪拌モーターを用い、攪拌洗浄を行った。得られたシリカをさらに精製水で洗浄水がpH5以上になるまで洗浄した後、さらにシリカにエタノール300～400mlを加え5回攪拌洗浄を行った。その後80°Cで24hr乾燥し白色の粉末状シリカを得た。得られたシリカを窒素吸着 BET法により測定した結果、1nm以上に明確な細孔は生成していないかった。

【0032】

【実施例2】冷却管、攪拌モーター、温度計を取り付けた1Lセパラブルフラスコに、界面活性剤（a）として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103（旭電化工業株式会社製 以下P103と略記することがある）25.0gと精製水654gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液（水ガラス）3号（キシダ化学株式会社製）50.0gと添加剤（c）としてメチレン（1,3,5-トリメチルベンゼン）50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源として濃塩酸135mlを添加し、反応温度35°Cで20hr攪拌した。その後、攪拌を停止し80°Cで48hr保持した後、反応液を沪過し、生成したシリカ界面活性剤複合体（b）を分離した。得られたシリカ界面活性剤複合体（b）にエタノール400mlを添加し、攪拌モーターを用い攪拌を行い、シリカ界面活性剤複合体（b）中に含まれる大部分のメチレンとP103を洗浄除去した。得られたシリカをさらに精製水で洗浄水がpH5以上になるまで洗浄した後、さらにシリカにエタノール300～400mlを加え、5回攪拌洗浄を行った。その後、80°Cで24hr乾燥し白色の粉末状シリカを得た。得られたシリカを窒素吸着 BET法により測定した結果、比表面積470m²/g、細孔容量1.29ml/g、平均細孔径23nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は7.7%、ナトリウムは22ppm、塩素は19ppmであった。

【0033】

【実施例3】実施例2と同様にして界面活性剤（a）と

して非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水721gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液（水ガラス）3号25.0gと添加剤（c）としてメチレン50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源として濃塩酸67mlを添加し、反応温度35°Cで4hr攪拌した。その後、攪拌を停止し95°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に後処理洗浄を行った。得られたシリカを窒素吸着 BET法により測定した結果、比表面積640m²/g、細孔容量2.44ml/g、平均細孔径31nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は6.4%であった。得られたメソポーラスシリカの細孔分布図を図3に示した。

【0034】

【実施例4】実施例2と同様にして界面活性剤（a）として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP123を25.0gと精製水654gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液（水ガラス）3号50.0gと添加剤（c）としてキシレン50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源として濃塩酸135mlを添加し、反応温度35°Cで20hr攪拌した。その後、攪拌を停止し80°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に後処理洗浄を行った。得られたシリカを窒素吸着 BET法により測定した結果、比表面積610m²/g、細孔容量2.59ml/g、平均細孔径32nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は7.0%であった。

【0035】

【実施例5】実施例2と同様にして界面活性剤（a）として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水721gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液（水ガラス）3号50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源として濃塩酸135mlを添加し、反応温度35°Cで4hr攪拌した。その後、攪拌を停止し95°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に後処理洗浄を行った。得られたシリカを窒素吸着 BET法により測定した結果、比表面積750m²/g、細孔容量1.18ml/g、平均細孔径11nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は6.4%であった。

【0036】

【実施例6】実施例2と同様にして界面活性剤（a）として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水665gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液（水ガラス）1号40.6gと添加剤（c）としてメチレン50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源

として濃塩酸74m1を添加し、反応温度35°Cで20hr攪拌した。その後、攪拌を停止し95°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に後処理洗浄を行った。得られたシリカを窒素吸着BET法により測定した結果、比表面積620m²/g、細孔容量2.39m1/g、平均細孔径32nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は6.0%であった。

【0037】

【実施例7】実施例2と同様にして界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水721gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号50.1gと添加剤(c)としてメシチレン50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源として12mol/lの硫酸67m1を添加し、反応温度35°Cで20hr攪拌した。その後、攪拌を停止し95°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に後処理洗浄を行った。得られたシリカを窒素吸着BET法により測定した結果、比表面積760m²/g、細孔容量2.00m1/g、平均細孔径16nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は5.8%であった。

【0038】

【実施例8】実施例2と同様にして界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水654gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号50.1gと添加剤(c)としてメシチレン50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源として塩酸135m1を添加し、反応温度60°Cで4hr攪拌した。その後、攪拌を停止し95°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に後処理洗浄を行った。得られたシリカを窒素吸着BET法により測定した結果、比表面積590m²/g、細孔容量3.70m1/g、平均細孔径53nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は6.8%であった。

【0039】

【実施例9】実施例2と同様にして界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水654g、添加剤(c)としてメシチレン50.0g、酸源として塩酸68m1を仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号50.1gを添加し、反応温度35°Cで4hr攪拌した。その後、反応液を減圧沪過し得られた固体を密閉容器に入れ、95°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に得られた粗シリカにエタノール400m1を添加し、攪拌モーターを用い攪拌を行い、粗シリカ中に

含まれる大部分のメシチレンとP103を洗浄除去した。得られたシリカをさらに精製水で洗浄水がpH5以上になるまで洗浄した後、さらにシリカにエタノール300~400m1を加え、5回攪拌洗浄を行った。その後、80°Cで24hr乾燥し白色の粉末状シリカを得た。得られたシリカを窒素吸着BET法により測定した結果、比表面積650m²/g、細孔容量2.45m1/g、平均細孔径31nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は6.0%であった。

【0040】

【実施例10】実施例2と同様にして界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックTR-704を25.0gと精製水654gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号50.1gと添加剤(c)としてメシチレン50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、酸源として塩酸135m1を添加し、反応温度35°Cで20hr攪拌した。その後、攪拌を停止し95°Cで48hr養生した。その後、実施例2と同様に後処理洗浄を行った。得られたシリカを窒素吸着BET法により測定した結果、比表面積700m²/g、細孔容量0.460m1/g、平均細孔径5nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は2.8%であった。

【0041】

【実施例11】実施例2と同様にして界面活性剤(a)として非イオン系界面活性剤アデカブルロニックP103を25.0gと精製水654gを仕込み、室温で攪拌溶解した。その後、珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)3号50.0gと添加剤(c)としてメシチレン50.0gを添加し、攪拌を行いながら35°Cに昇温した後、2.6N塩酸を添加し反応液のpHを9.0に調整し、反応温度35°Cで20hr攪拌した。その後、攪拌を停止し95°Cで48hr養生した。反応液を沪過し、生成したシリカ界面活性剤複合体(b)を分離した。得られたシリカ界面活性剤複合体(b)にエタノール400m1を添加し、攪拌モーターを用い攪拌を行い、シリカ界面活性剤複合体(b)中に含まれる大部分のメシチレンとP103を洗浄除去した。得られたシリカに精製水400m1を加え、攪拌しながら1N塩酸を添加しpH7に調整した。沪過により洗浄水を分離し、得られたシリカに、さらに精製水400m1を加えて3回洗浄した。その後、さらにシリカにエタノール300~400m1を加え、5回攪拌洗浄を行った。その後、80°Cで24hr乾燥し白色の粉末状シリカを得た。得られたシリカを窒素吸着BET法により測定した結果、比表面積300m²/g、細孔容量2.10m1/g、平均細孔径32nmのメソポーラスシリカが得られていた。元素分析の結果、シリカ中の炭素含有量は1.7%、ナトリウム

は0.2 ppm、塩素は1.7 ppmであった。

【0042】

【発明の効果】本発明は、メソポーラスシリカの新規な合成法を提供するものであり、本発明の方法によれば、無機化合物である珪酸ナトリウムという火災爆発性のない安全性の高い原料であり、且つ、工業的に安価な原料を用いてメソポーラスシリカを製造することができる。また、反応により得られるシリカ界面活性剤複合体(b)中に含有及び又は付着する界面活性剤(a)、添加剤(c)、珪酸ナトリウムの中和により生成する塩

は、抽出、洗浄などの方法で高温焼成することなしに容易に除くことができる利点も有している。

【図面の簡単な説明】

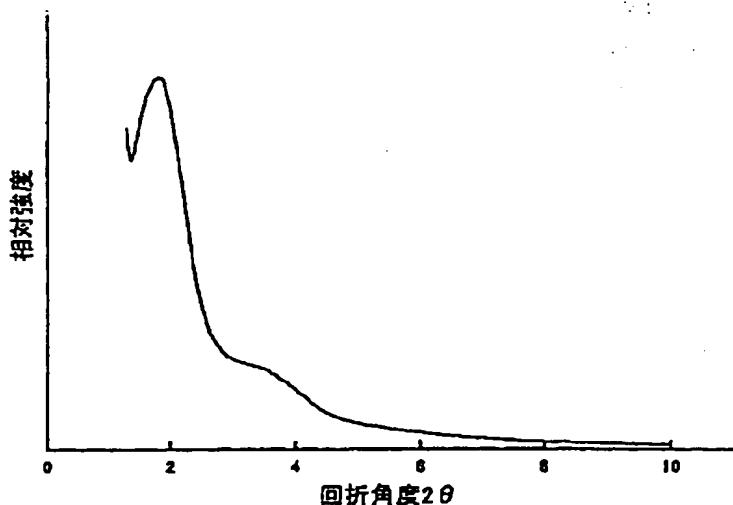
【図1】実施例1で合成したメソポーラスシリカの粉末X線回折図である。

【図2】実施例1で合成したメソポーラスシリカの細孔分布図である。

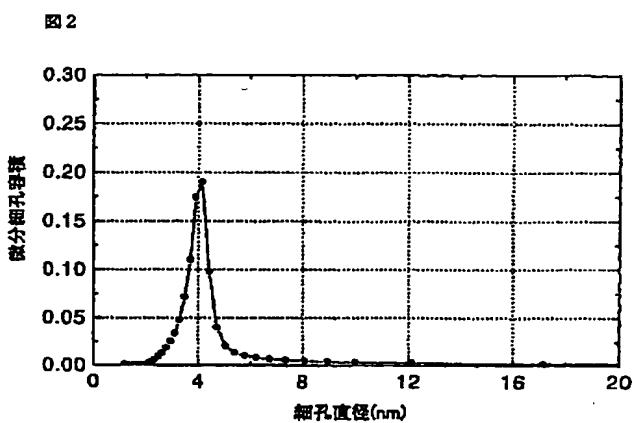
【図3】実施例3で合成したメソポーラスシリカの細孔分布図である。

【図1】

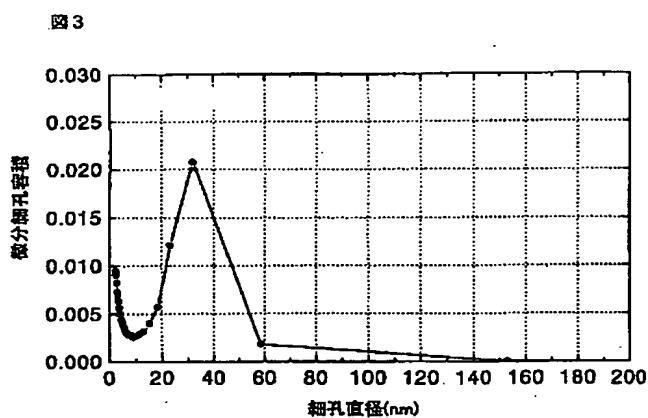
図1



【図2】



【図3】



(10) 01-261326 (P2001-苅横

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G066 AA22B AA30A AA61B AB01D
AB03D AB05D AB06D AB15D
AB21D AB30D BA23 BA24
BA25 BA26 FA03 FA34 FA36
FA37
4G072 AA25 BB05 BB15 EE01 GG03
HH21 JJ47 KK13 LL07 MM02
UU11 UU15 UU25